

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000251895  
PUBLICATION DATE : 14-09-00

APPLICATION DATE : 24-02-00  
APPLICATION NUMBER : 2000047339

APPLICANT : SAMSUNG SDI CO LTD;

INVENTOR : YOON SANG-YOUNG;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY  
AND ITS MANUFACTURE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode active material, having high charge-discharge efficiency by forming a carbon shell formed of an amorphous carbon-based substance containing a different kind of element selected from among a transition metal, alkaline metal and alkaline earth metal on each core formed of one or more crystalline or amorphous carbon-based substances or their mixture.

SOLUTION: This negative electrode active material for a lithium secondary battery is formed with cores formed of simple particles and carbon shells formed on the cores. The core is formed of crystalline or amorphous carbon-based substances or a mixture thereof. A precursor solution is manufactured by dissolving and dispersing a precursor of amorphous carbon, such as petroleum pitch in a solvent, and by adding a different kind of element to it. The different kind of element is selected from a transition metal such as Ni, a semimetal such as B, an alkaline metal such as Na, and an alkaline earth metal such as Mg and is added by 0.1-25 wt.% of the core weight. The negative electrode active material is provided by coating the core particles with the precursor solution, for instance, by means of mixing, and by carbonizing it at 800-1,500°C. The carbon shell is formed into an intermediate structure between an amorphous and crystalline structures, and irreversible capacity is reduced.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-251895

(P2000-251895A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	D
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 8 頁)

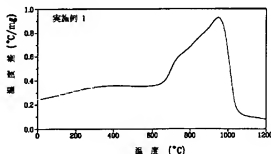
(21) 出願番号	特願2000-47339(P2000-47339)	(71) 出願人	590002817 三泉エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞 575番地
(22) 出願日	平成12年2月24日 (2000.2.24)	(72) 発明者	沈 煥 允 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1
(31) 優先権主張番号	1 9 9 9 - 6 0 9 9	(72) 発明者	金 相 珍 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1
(32) 優先日	平成11年2月24日 (1999.2.24)	(72) 発明者	尹 相 榮 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和 (外1名)
(31) 優先権主張番号	1 9 9 9 - 4 2 6 8 1		
(32) 優先日	平成11年10月4日 (1999.10.4)		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		

## (54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 充放電時の副反応を抑制し、可逆容量が優れていて非可逆容量が少ないリチウム二次電池用負極活物質を提供する。また、高率充放電の特性及び寿命の特性が良好なリチウム二次電池用負極活物質を提供する。さらに、前記物性を有する活物質を容易に製造することができるリチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 一つ以上の結晶質または非晶質炭素系物質またはこれらの混合物を含むコアと、前記コアの上に塗布され、遷移金属、アルカリ金属及びアルカリ土金属からなる群より選択される異種元素を含む非晶質炭素系物質を含む炭素シェルとからリチウム二次電池用負極活物質を構成した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一つ以上の結晶質または非晶質炭素系物質またはこれらの混合物を含むコア；及び前記コアの上に塗布され、遷移金属、半金属、アルカリ金属及びアルカリ土金属からなる群より選択される異種元素を含む非晶質炭素系物質を含む炭素シェルを含むリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項2】 前記負極活物質は示差熱分析の発熱ピークが700℃以上で一つ以上のショルダを有するものである請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項3】 前記遷移金属はNi、Co、Fe、Mo及びCrからなる群より選択されるものであり、前記半金属はB、Al、Ga、Si、Sn、アルカリ金属はNa、Kからなる群より選択されるものであり、前記アルカリ土金属はMg及びCaからなる群より選択されるものである請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項4】 前記異種元素の量はコア重量の0.1乃至25重量%である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項5】 前記コアはX-線回折分析の時、ブレン層の間の距離が3.35〜3.7Åである請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項6】 一つ以上の結晶質または非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の一次粒子の一つ以上が造粒された二次粒子を含むコア；及び前記コアの上に塗布されており、遷移金属、アルカリ金属及びアルカリ土金属からなる群より選択される異種元素を含む非晶質炭素系物質を含む炭素シェルを含む二次粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項7】 前記負極活物質は示差熱分析の発熱ピークが700℃以上で一つ以上のショルダを有するものである請求項6に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項8】 前記遷移金属はNi、Co、Fe、Mo及びCrからなる群より選択され、前記半金属はB、Al、Ga、Si、Sn、アルカリ金属はNa、Kからなる群より選択されるものであり、前記アルカリ土金属はMg及びCaからなる群より選択されるものである請求項6に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項9】 前記異種元素の量はコア重量の0.1乃至25%である請求項6に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項10】 前記コアはX-線回折分析の時、ブレン(plane)層間の距離が3.35〜3.7Åである請求項6に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項11】 非晶質炭素前駆体と遷移金属、アルカリ金属及びアルカリ土金属からなる群より選択される異種元素を含む化合物を混合する段階；前記混合物を有機溶媒に溶解、溶融、軟化または分散させて非晶質炭素前駆体溶液を製造する段階；前記非晶質炭素前駆体溶液で

一つ以上の結晶質、非晶質炭素またはこれらの混合物の粒子をコーティングする段階を含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項12】 前記コーティング段階と同時に粒子の造粒段階をさらに実施する請求項11に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項13】 前記コーティング及び造粒段階は前記コアを非晶質炭素前駆体溶液で混合造粒するか、前記コアに非晶質炭素前駆体の溶液を噴霧乾燥するか、噴霧熱分解するかまたは凍結乾燥して実施するものである請求項12に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項14】 前記炭化段階は800〜1500℃で実施する請求項11に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項15】 前記炭化段階の前に重合或いは安定化段階をさらに実施する請求項11に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法に関し、詳しくは、可逆容量が大きく、非可逆容量が小さいリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム系列の電池、そのうちでもリチウムイオン電池またはリチウムイオンポリマー電池の負極活物質として主に炭素系物質が用いられている。この炭素系物質は大きく結晶質炭素の活物質と非晶質炭素の活物質とに分類される。結晶質炭素の活物質としては天然黒鉛やビッチなどを2000℃以上で高温焼成することによって得られる人造黒鉛がある。非晶質炭素の活物質は黒鉛化度が低いカーボン線回折では回折線が現れない炭素系物質であって、石炭系ビッチまたは石油系ビッチを焼成して得る易黒鉛化性炭素(soft carbon)、フェノール樹脂などの高分子樹脂を焼成して得る難黒鉛化性炭素(hard carbon)などがある。

【0003】前記結晶質炭素の活物質は優れた電圧の平坦性と共に高い充放電効率などの長所がある。また、非晶質炭素は高い放電の容量を有する反面、非可逆容量も大きくて充放電効率が低減し、電圧の平坦性も優れていない短所がある。

【0004】したがって、結晶質炭素の活物質が主に用いられている。この活物質を極板に充填した後にプレス(pressing)する時、無定形活物質粒子が完全配向することによってリチウムイオンの挿入、脱離が不利な基底面(basal plane)が電解液と接するようになる。また、結晶質炭素の活物質はエッジ部分にグラフェンシート(graphene sheet)がよく発達して電解液との副反応が激しいので、高い初期の充放電効率が要求されるリチウ

ム系列二次電池に適用しにくい(Journal of Electrochemical Society 137 (1990)2009)。特に、プロピレンカーボネート系の電解液を結晶質炭素活物質に適用する場合、この電解液のコーインタカレーション(co-intercalation)で結晶質黒鉛層が剥離される現象が現れ、これによってリチウムイオンの挿入、脱離が正確に行われないので活物質の初期効率の減少及び電池の容量が低下する。

【0005】これにより、前記結晶質黒鉛と非晶質炭素との長所を全て用いるために、二つの活物質を混合して用いようとする努力があった。

【0006】日本特許公開平8-18903号には結晶質黒鉛の表面に非晶質炭素皮膜を形成する方法が記述されている。日本特許公開平6-36760号には黒鉛粒子と非晶質炭素繊維を単純に混合する方法が記述されている。日本特許公開平6-275270号には結晶質黒鉛と非晶質炭素とを単純に混合した後、フェノール樹脂を用いて前記混合物の表面に非晶質皮膜を形成する方法が記述されている。また、日本特許公開平6-84516号には黒鉛の表面に非晶質コークス(cokes)をコーティングする方法が記述されている。また、日本特許公開平5-325948号には結晶質黒鉛に非晶質炭素を前処理架橋反応を通じて非晶質樹脂炭に複合化する方法が記述されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記の方法で製造された活物質は全て結晶質黒鉛と非晶質炭素の長所のみでなく、短所まで共に現れて実用化しにくい点がある。

【0008】また、非晶質炭素の材料の結晶化の向上を通じて非可逆容量を減らす方法として、異種元素の添加方法が研究されている。特に、ボロン系化合物を用いた結晶化度の向上方法は日本特許公開平8-314222号、平9-63584号、平9-63585号、平8-306359号及び平8-314222号に記述されている。前記特許に記述された方法は炭素の材料とボロン系化合物を多様な形態に混合して熱処理する方法である。

【0009】しかし、前記方法は最低2000℃以上の高い温度で熱処理しなければならないので経済的ではない。もちろん、前記特許に記述された実施例のうちには天然黒鉛にボロン系水溶液を濡潤(wetting)し、1000℃炭化工程を通じて電気的な性能を向上させたものもある。この方法はボロンと黒鉛結晶質との直接的な反応を通じて黒鉛表層の構造を直接変化させるためである。しかし、ボロン系化合物が全て2100℃以上で揮発しながら黒鉛と化学反応を引き起こす点を考慮すると、前記方法と共に1000℃炭化工程でボロンと黒鉛結晶質との反応による効果は期待しにくい。

【0010】本発明は前記問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は充電時の副反応を抑制し、

可逆容量が優れていて非可逆容量が少ないリチウム二次電池用負極活物質を提供することである。

【0011】本発明の他の目的は、高率充電の特性及び寿命の特性が良好なリチウム二次電池用負極活物質を提供することである。

【0012】本発明の他の目的は、前記物性を有する活物質を容易に製造することができるリチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は、一つ以上の結晶質、非晶質炭素系の物質またはこれらの混合物の単一粒子を含むコア、及び前記コアの上に塗布されており、遷移金属、アルカリ金属及びアルカリ土金属からなる群より選択される異種元素を含む非晶質炭素系物質を含む炭素シェルを含むリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

【0014】また、本発明は、一つ以上の結晶質、非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の一次粒子の一つ以上が造粒された二次粒子を含むコア、及び前記コアの上に塗布されており、遷移金属、アルカリ金属及びアルカリ土金属からなる群より選択される異種元素を含む非晶質炭素系物質を含む炭素シェルを含むリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

【0015】また、本発明は、非晶質炭素前駆体と遷移金属、アルカリ金属及びアルカリ土金属からなる群より選択される異種元素を含む化合物を混合する段階、前記混合物を有機溶媒に溶解、溶融、軟化または分散させて非晶質炭素前駆体溶液を製造する段階、前記非晶質炭素の前駆体溶液で一つ以上の結晶質、非晶質炭素またはこれらの混合物の粒子をコーティングする段階を含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。本製造方法において、前記コーティング段階と同時に粒子を造粒する段階をさらに実施することもある。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は結晶質、非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の表面に異種元素が添加された非晶質炭素系物質の皮膜が形成されたものであって、非晶質の皮膜が非晶質の構造と結晶質の構造との中間の相を有することによって、従来の非晶質皮膜のみで形成された活物質に比べて容量と効率とが向上した活物質である。

【0018】前記の物性を有する本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、コアの平均直径の多少大きい単一粒子(monoparticle)のみで形成されたものと、平均直径が小さい一次粒子(primary particle)の一つ以上が造粒された二次粒子で形成されたものとに分けることができる。本明細書において単一粒子というのは、約15乃至30μmの大きい平均直径を有する粒子を言い、一次

粒子とは前記単一粒子より小さい平均直径を有する粒子を言う。このような本発明のリチウム二次電池用負極物質を製造する方法をそれぞれ詳細に説明する。

【0019】1) 平均直径が多少大きい単一粒子のみで形成されたコア

平均直径が1.5乃至3.0  $\mu\text{m}$ の非晶質炭素の前駆体を溶媒に溶解、溶融、軟化または分散させる。非晶質炭素の前駆体としては石炭系ピッチ、石油系ピッチ、石炭系オイル、石油系中質油またはフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリリミド樹脂などの高分子樹脂を用いることができる。より高容量で少ない非逆容量を現すように石炭系ピッチ、石油系ピッチを用いるのが好ましく、この時、石炭系ピッチまたは石油系ピッチをトルエン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に溶解、抽出して得た有機溶媒の溶解性ピッチを用いるのがさらに好ましい。

【0020】前記非晶質炭素の前駆体を溶解、溶融、軟化または分散する溶媒としては有機溶媒、無機溶媒などを用いることができ、その代表的な例として、トルエン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、メタノール、エタノール、ヘキサン、シクロヘキサンまたは水などを用いることができる。場合によってはこれらの混合物を用いても構わない。

【0021】次に、前記非晶質炭素の前駆体が含まれた溶媒に異種元素を含む化合物を添加して非晶質炭素前駆体の溶液を製造する。

【0022】前記異種元素は水または有機溶媒に溶解された溶液の形態で添加することもできる。前記異種元素はNi、Co、Fe、MoまたはCrの遷移金属、B、Al、Ga、Si、Snの半金属、Na、Kのアルカリ金属、またはMg、Caのアルカリ土金属を含む。Bを含む化合物としてはボロン酸、酸化ボロンなどを用いることができ、Niを含む化合物としては硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル(nickel acetate)などを用いることができ、Siを含む物質としてはシリケートなどを用いることができる。前記有機溶媒としては前記異種元素を溶解することができ、非晶質炭素の前駆体を含む溶媒と互いに混合された時、相分離を起こさない物性の有機溶媒はどのようなものも用いることができる。その代表的な例としては、エタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。

【0023】前記非晶質炭素前駆体溶液で結晶質、非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の粒子をコーティングする。前記結晶質炭素系物質としては無定形または板状の結晶質炭素粒子を用いることができ、その外にも板状、リン片状、球形または繊維形の炭素粒子を単独または二つ以上混合して用いることができる。もちろん、この結晶質炭素としては天然黒鉛、人造黒鉛のすべてを用いることができる。前記非晶質炭素系物質としてはコ

ークス、易黒鉛化性炭素及び難黒鉛化性炭素を用いることができる。

【0024】前記結晶質炭素系物質の粒子の平均大きさは0.1〜3.5  $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。前記結晶質炭素系物質の粒子の平均大きさが0.1  $\mu\text{m}$ より小さいのは用いるのに容易ではない。また、結晶質炭素系物質の粒子の平均大きさが0.5より大きい粒子を用いる場合には、造粒工程の時に大きな粒子が形成されることがあり、この活物質を用いて極板にスラリーコーティングをすると、極板に粒による縁が生じるか極板の不均一性が発生して電池の寿命の特性を低下する問題点がある。

【0025】前記コーティング段階は結晶質、非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の粒子を非晶質炭素の前駆体溶液で混合するか、結晶質または非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の粒子に非晶質炭素前駆体の溶液を噴霧乾燥するか、噴霧熱分解(spray pyrolysis)するか、凍結乾燥(freeze drying)することによって実施される。コーティング工程が完了した粒子をそのまま活物質として用いることもできるが、炭化工程を実施した後活物質として用いるのが好ましい。前記コーティングされた粒子800〜1500℃で炭化して活物質を製造する。

【0026】前記炭化工程の前に重合または安定化の段階をさらに実施することもできる。重合段階は一般的に高分子を重合することができる方法を用いて実施することができる。前記安定化の段階はシェルを形成する非晶質炭素の軟化点-100℃〜軟化点+100℃で実施することができ、例えば80〜350℃で実施することができる。このように、重合または安定化の段階をさらに実施すると、リチウムイオンの炭素材としてのイソタレーション及びデインタレーションがさらに容易に起こる。

【0027】前記方法で製造されたリチウム二次電池用負極活物質は単一粒子で形成されたコアと、このコアの上に形成された炭素シェルで構成される。コアは結晶質、非晶質またはこれらの混合物から形成されており、炭素シェルはNi、Co、Fe、MoまたはCrの遷移金属、B、Al、Ga、Si、Snの半金属、Na、Kのアルカリ金属、またはMg、Caのアルカリ土金属の異種元素を含む。本発明の負極活物質に含まれた異種元素の量はコア重量の0.1乃至2.5重量%である。異種元素の量が0.1重量%未満であれば異種元素を添加することによる効果が低く、2.5重量%を超過すると、活物質と集電体との接着力が低下するので好ましくない。このように、本発明の負極活物質は結晶質、非晶質またはこれらの混合物粒子の表面に異種元素が添加された非晶質炭素がコーティングされることによって、表面が非晶質と結晶質との中間相を有することができる。

【0028】2) 平均直径の小さい一次粒子が造粒され

た二次粒子で形成されたコア

前記単一粒子で形成された負極活物質の製造方法において、非晶質炭素の前駆体は前記単一粒子より小さい平均直径を有するものを用い、コーティング段階と同時に造粒段階をさらに実施する。コーティング及び造粒段階は結晶質、非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の粒子を非晶質炭素の前駆体の溶液で混合造粒するか、結晶質または非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の粒子に非晶質炭素前駆体の溶液を噴霧乾燥するか、噴霧熱分解するか、凍結乾燥することによって実施する。前記コーティング及び造粒工程が進行すると、二次粒子が製造される。この二次粒子は、コアを形成する粒子、即ち、一次粒子が造粒されて形成された粒子をいい、この二次粒子の表面に非晶質炭素がコーティングされる。前記コーティング及び造粒工程の段階において、非晶質炭素前駆体の溶液はバインダーの役割をし、この非晶質炭素前駆体の溶液によって一次粒子が造粒されて二次粒子が形成される。前記コーティング方法で噴霧乾燥方法を実施すると、球形の二次粒子が製造され、他の方法を用いると無定形二次粒子を製造することができる。この二次粒子も上述した単一粒子で形成された負極活物質の製造方法と同様に、炭化工程、重合または安定化段階をさらに実施することもできる。

【0029】この方法で製造されたリチウム二次電池用負極活物質は一次粒子が造粒されて形成された二次粒子を含むコアとこのコアの上に形成された炭素シェルを含む。前記コアの一次粒子は一つ以上の結晶質、非晶質炭素系物質またはこれらの混合物を含む。前記炭素シェルは非結晶質炭素系物質を含む。また、前記非結晶質炭素系物質はNi、Co、Fe、MoまたはCrの遷移金属、B、Al、Ga、Si、Snの半金属、Na、Kのアルカリ金属、またはMg、Caのアルカリ土金属の異種元素を含む。一次粒子と二次粒子とで形成された負極活物質に含まれた異種元素の量はコア重量の0.1乃至25重量%である。異種元素の量が0.1重量%未満であれば異種元素を添加することによる効果が低く、25重量%を超過すると活物質と集電体との接着力が低下するので好ましくない。

【0030】前記方法で製造された一次粒子または単一粒子の間にはマイクロポーラスチャンネル(microporous channel)を形成することができる。特に、一次粒子が造粒されて二次粒子を形成するので、一次粒子の間のマイクロポーラスチャンネルとは一次粒子または単一粒子が球形の他にも板状、リン片状または纖維状などの様々な形態を有することによって一次粒子または単一粒子の間に形成された空間をいう。本発明の負極活物質はこのようなマイクロポーラスチャンネルが形成されることによって、電解液の含浸が容易となる。したがって、高率充放電の特性及び寿命の特性が向上した電池を提供することができる。

【0031】本発明の二つの形態の負極活物質のX線回折分析を実施した結果、活物質のうちのコア002のブレン層間の距離 $d_{002}$ は3.35~3.7nmであった。また、本発明の負極活物質を示差熱の分析を実施した結果、発熱ピークが700℃以上で一つ以上のショルダー(shoulder)を有することが示された。

【0032】このように、本発明の負極活物質は結晶質、非晶質炭素系物質またはこれらの混合物の表面に異種元素が添加された非晶質炭素系物質の皮膜を形成し、炭化して製造された。このような本発明の負極活物質は非晶質皮膜の結晶質が非晶質の構造と結晶質の構造の中間相をなすので、非晶質皮膜のみが形成された負極活物質に比べて容量と効率とをさらに向上させることができる。

【0033】結晶質炭素系物質と非晶質炭素系物質との長所を全て利用するために、高分子の材料を用いて黒鉛の表面に皮膜を形成するかまたは造粒を通じて負極活物質を製造する方法に関する研究が本発明者によって試みられてきた。この方法はリチウム二次電池において負極に主に用いられる黒鉛系活物質のリチウムイオンのインタカレーション/デインタカレーションのうちに電解液との分解反応による副反応で可逆容量が大きくなるか、これを抑制するための方法である。

【0034】このように、非晶質皮膜のみが形成された負極活物質は炭化の時に非晶質皮膜が黒鉛層の影響を受け、結晶質が増加しながら非晶質炭素の短所が無くって完全に黒鉛層を囲み、黒鉛の短所も無くなることがある。したがって、前記方法は非晶質皮膜を黒鉛系活物質の表面に形成させ、黒鉛のエッジ部位から発生する電解液の分解反応を抑制し、活物質の性能を向上することもできる。

【0035】しかし、黒鉛の表面に形成された非晶質炭素の皮膜はコアである黒鉛の副反応を抑制する効果はあるが、炭化工程の後に形成される黒鉛結晶質を包囲している非晶質皮膜が完全な非晶質の性質をなくすることはできないので、充放電をする時の少しいの可逆反応に参与するようになる短所があった。即ち、非晶質炭素皮膜の自体の構造の特性上、必ず有する非可逆容量で電池の効率の減少を現す。また、皮膜を薄くしてこのような逆効果を減少させることもできるが、皮膜が薄すぎる場合には多くの充放電を通じた黒鉛の収縮、膨張の過程で皮膜の剥離が生じ、寿命の効率を低下する。

【0036】本発明の負極活物質は非晶質皮膜が非晶質の構造と結晶質の構造との中間相を形成することによって、非晶質構造の短所である非可逆容量を減らしながら、結晶質構造が非晶質皮膜で完全に囲まれるようになり、結晶質構造の短所を除去することもできる。また、非晶質皮膜が完全な非晶質構造を有しないことによって非晶質皮膜の厚さをおよぼす程度は増加させることができるので、多くの回数の充放電においても非晶質皮膜の剥離

現象を減少することができる。

【0037】本発明において、低炭化工程の後に形成される非晶質皮膜は炭素より高い結晶化度を示すが完全な黒鉛結晶質ではないので、電解液の分解反応を抑制しながら非晶質炭素系の物質が有する非可逆容量が大きく、電圧の平坦性が低下する固有の効果が減少する。

【0038】〔実施例〕以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0039】〔実施例1〕石炭系ピッチをトルエンで処理してトルエン不溶性成分を除去し、可溶性の成分だけで構成されたトルエン可溶性ピッチを製造した。このトルエン可溶性ピッチをトルエンに溶解した。製造された可溶性ピッチトルエン溶液とポロントリオキサイドエタノール溶液を1:3.0の体積比で混合して非晶質炭素前駆体の溶液を製造した。

【0040】粉末造粒機 (Agglomaster AGM-2、Hosokawa Micron社) に粒径が約18 $\mu$ mである天然黒鉛及び粒径が約8 $\mu$ mである板状の人造黒鉛の3:2の重量比の混合物300gを投入した後、乾燥して結晶質コアを形成した。

【0041】次に、準備しておいた非晶質炭素前駆体の溶液500gを前記結晶質コアである黒鉛混合物に約13g/minの速度で噴霧供給した。この時、天然黒鉛及び人造黒鉛の混合物と非晶質炭素前駆体との重量比は5:2にした。次に、円板の回転数を500rpmで行って非晶質炭素前駆体の溶液がコーティングされた状態の天然黒鉛及び板状黒鉛の粒子を回転円板の上で転がすことにより、この粒子が多数個集まって二次粒子を形成した後に球形化するようにした。このように球形化した物質を乾燥した後、非活性の雰囲気中1000℃で2時間熱処理して電池用活物質を製造した。

【0042】結合剤としてポリビニリデンフルオライド (polyvinylidene fluoride) をN-メチルピロリドンに溶解した溶液にこの活物質を混合してスラリーを製造した。このスラリーを銅ホイール集電体にキャストし、負極極板を製造した。この極板を作用極とし、リチウム無金属ホイルを対極とし、1

M LiPF<sub>6</sub> が溶解されたエチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの混合物を電解液とするリチウム二次電池を製造した後、その性能をテストし、その結果を表1に示した。

【0043】〔実施例2〕ポロントリオキサイドエタノール溶液の代わりにテトラエチルオルトシリケート (tetraethyl orthosilicate) を用いたことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0044】〔実施例3〕ポロントリオキサイドエタノール溶液の代わりにN-メチルピロリドン溶液を用いたことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0045】〔比較例1〕石炭系ピッチをトルエンで処理してトルエン不溶性成分を除去し、可溶性成分だけで構成されたトルエン可溶性ピッチを製造した。製造されたピッチを非活性雰囲気中で1000℃で炭化して非晶質炭素系物質を製造した。得られた非晶質炭素系物質を負極活物質として用い、前記実施例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0046】〔比較例2〕天然黒鉛90重量%に前記比較例1の方法で製造された非晶質炭素10重量%を混合した。この混合炭素系物質を負極活物質として用い、前記実施例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0047】〔比較例3〕前記実施例1においてコアとして用いた天然黒鉛及び人造黒鉛の混合物を負極活物質として用い、前記実施例1と同一な方法でリチウム二次電池を製造した。

【0048】〔比較例4〕ポロントリオキサイドエタノール溶液を用いなかったことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0049】前記実施例1〜3及び比較例1〜4から得られたリチウムイオン二次電池の可逆容量、非可逆容量、放電効率 (初期充電された容量と放電された容量との比を示す。放電容量/充電容量)、高率容量1C及び寿命 (充放電サイクル100回の後の容量を初期容量に対するパーセント比率で示した値) を測定し、その結果を下記の表1に示した。

【0050】

【表1】

	可逆容量 [mAh/g]	非可逆容量 [mAh/g]	放電効率 [%]	高率容量(1C) [mAh/g]	寿命 [%]
実施例1	359	31	92	355	80
実施例2	352	35	91	350	78
実施例3	352	36	91	349	78
比較例1	261	84	76	241	72
比較例2	327	75	81	249	63
比較例3	335	70	83	265	58
比較例4	345	42	89	343	78

【0051】前記表1に示したように、実施例1～3の電池の可逆容量は比較例1～4の電池に比べて高く、非可逆容量は実施例1～3の電池が比較例1～4の電池に比べて低いことが分かる。これは本発明の負極活物質が異種元素の添加によって非晶質炭素シェルの構造が非晶質構造と結晶質構造との中間相を有することによって非晶質自体が有する非可逆容量が減少した効果によることが分かる。

【0052】また、表1に示したように、実施例1～3の電池が比較例1～4の電池に比べて充放電効率もやや優れていることが分かる。

【0053】また、実施例1～3の電池が比較例1～4の電池に比べて高率容量及び寿命の特性が優れていることが分かる。このように、本発明の電池が向上した高率容量及び寿命の特性を示すのは一次粒子の間に形成されたマイクロボラスチナセルによる容易な電解液の含

(単位：原子濃度 (atomic concentration at%, Siは1%未満で除外))

実施例1	C 1s	B 1s
初期	85.91	1.06
スパッタリング実施2分後	83.79	0.69
スパッタリング実施10分後	84.51	0.34

【0056】前記表2に示したように、実施例1の方法で製造された活物質はスパッタリングを実施すればするほどボロンの量が減少することが分かる。この結果はスパッタリングによって表面が切り取られれば切り取られるほどBの量が減少したので、ボロンが表面に主に分散されたことを意味し、したがって、実施例1の活物質は表面にBが均等に分散されたことを意味する。即ち、初期には最も外側の表面である均一でスムーズな皮膜におけるBの濃度が測定されたのでその値が大きく、スパッタリングによって表面が切り取られるほど皮膜が薄くなって所々黒鉛表面が現れるのでBの量が減少する。

【0057】活物質の非結晶質炭素シェルの結晶質構造と非晶質構造との中間相を有することを知るために、前記実施例1から得られた活物質の示差熱分析を示差熱分析器 (TA instrument 社) を用いて実施し、発熱ピークを分析した。また、比較例1～4の活物質の示差熱分析も実施した。示差熱分析の条件は昇温速度10℃/分、昇温範囲常温～1200℃及び大気雰囲気下で示差熱分析を実施した結果を図2(比較例1～3)、図3(比較例4)及び図1(実施例1)にそれぞれ示した。

【0058】示差熱分析の結果である発熱ピークが700℃以下で現れると非晶質炭素を意味し、700℃以上で現れると結晶質炭素を意味する。これは図2を見ると明確に分かる。図2において、非晶質炭素のみを用いた比較例1の活物質の発熱ピークを見ると、700℃以下で発熱ピークが一つ存在する。また、結晶質黒鉛と非晶質炭素とを単純混合した比較例2の活物質の発熱ピーク

浸にも一部起因すると思われる。

【0054】また、実施例1の負極活物質をXPSを用いて時間を異なるとしてスパッタリング(sputtering)しながら表層に存在するB元素の濃度を測定し、その結果を下記の表2に示した。この方法は活物質にスパッタリングを実施して表面を切り取った後、残存する元素の量を分析することであるので、スパッタリングを通じて皮膜の厚さが薄くなってボロンの減少が起こる。これはボロンが表面に塗布される場合、スパッタリングを通じて表面が切り取られるので、表面に塗布されたボロンの量は徐々に減少するようになる。このように、ボロンが表層に均等に分散されると、このボロンによって低温炭化の時にバインダービッチが比較的結晶質黒鉛系に近い結晶構造を有するように発達する。

【0055】

【表2】

を見ると、700℃以下で非晶質ピークと思われるピーク一つと700℃以上で結晶質ピークと思われるピーク一つが存在する。また、結晶質黒鉛のみを用いた比較例3の活物質の発熱ピークを見ると700℃以上でピークが一つ存在する。

【0059】図3にボロンオキサイドが添加されなかった非晶質炭素がコーティングされた結晶質炭素で構成された比較例4の活物質の発熱ピークを示した。図3において、非晶質炭素と結晶質黒鉛とが単純混合された図2の比較例2の発熱ピークとは異なっており、非晶質ピークと思われる700℃以下のピークが結晶質ピークと思われる700℃以上のピークの方に移動したことが分かる。

【0060】これに対し、実施例1の発熱ピークを示した図1を見ると、ボロンオキサイドが添加されない比較例4の活物質の発熱ピークとは異なる様相を示すことが分かる。図1の発熱ピークは非晶質ピークと思われる700℃以下のピークがほとんど現れず、約700～900℃の範囲にかけショルダー(shoulder)を示す。

【0061】即ち、非晶質の構造の発達によって非晶質ピークと思われる700℃以下のピークが結晶質ピークと思われる700℃以上のピーク側に移動しながら非晶質発熱ピークが結晶性黒鉛発熱ピークと合わされたと思われる。これは本発明の活物質の非晶質炭素シェルの非晶質構造と結晶質構造との中間相を有していることを意味する。したがって、存在する非晶質皮膜を異種元素の添加によって結晶質構造で発達したが、黒鉛のより完全な結晶質構造ではないので、黒鉛の副反応を抑制する一方、非晶質自体が有する非可逆容量を減少させる効果



を得ることができる。

【0062】

【発明の効果】 上述したように、本発明の負極活物質は異種元素が添加された非晶質炭素として結晶質、非晶質炭素またはこれらの混合物をコーティングすることによって、電圧平坦性、可逆容量及び非可逆容量が優れていて、マイクロポラスチャンネルを形成することによって電解液の食浸が容易で高率充放電の特性が優れている

電池を提供することができる。

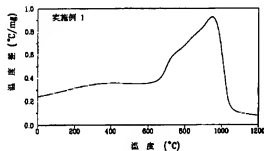
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例によって製造された活物質の示差熱分析グラフである。

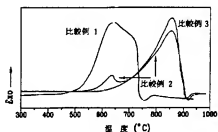
【図2】 比較例1〜3の方法で製造された負極活物質の示差熱分析グラフである。

【図3】 比較例4の方法で製造された負極活物質の示差熱分析グラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

